

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-130370

(43)Date of publication of application : 19.05.1995

(51)Int.Cl.

H01M 4/70

H01M 4/24

(21)Application number : 05-271906

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 29.10.1993

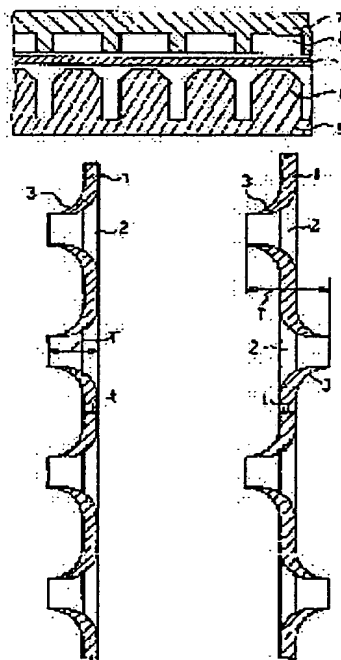
(72)Inventor : KAWANO HIROSHI
HAYASHI TAKAYUKI
YANAGIHARA NOBUYUKI
TSUJI MASATO

(54) COATING TYPE ELECTRODE AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance adhesion of an active material layer with a metallic porous body and electronic conductivity by improving a coating type electrode prepared by coating the metallic porous body with active material powder.

CONSTITUTION: A metal plate or a metal foil 1 is placed between an upper mold 7 and a lower mold 5, and pressed in the direction of bringing the both molds close so that it is pressed against a recess 8 of the upper mold 7 by the tip of a punch 6 of the lower mold 5 and extended to form an open hole. A metal porous body is obtained by perforation. In the perforation process of hole 2, a burr 3 is formed on the upper mold 7 side of the metal plate or the metal foil 1. The apparent thickness T including the burr 3 is at least twice the original metal plate or metal foil 1 thickness (t). The metal porous body may be formed by perforating the metal plate or the metal foil 1 from both sides so that the adjacent holes 2 have burrs 3 on the opposite sides each other and the apparent thickness T is at least twice the original thickness (t). The metal porous body is coated with paste so as to be 1-1.5 times T , and the coated porous body is dried, then pressed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.12.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.10.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-130370

(43) 公開日 平成7年(1995)5月19日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/70	A		
	4/24	J		

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平5-271906
(22) 出願日	平成5年(1993)10月29日

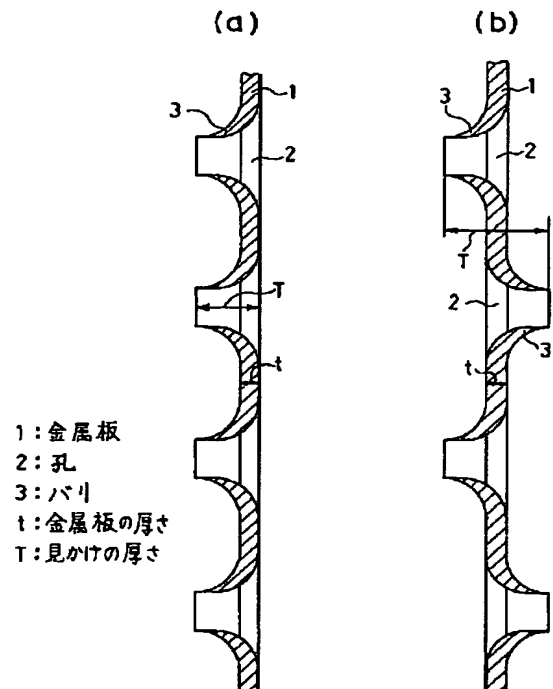
(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(72) 発明者	川野 博志 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(72) 発明者	林 隆之 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(72) 発明者	柳原 伸行 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(74) 代理人	弁理士 東島 隆治 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗着式電極およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 金属多孔体に活物質を塗着する塗着式電極を改良して、活物質層と金属多孔体との密着性および電子伝導性を向上する。

【構成】 金属板を片側または両側から穿孔し、穿孔した孔周囲にバリを有し、そのバリを含めた見かけの厚さが元の金属板の厚さの少なくとも2倍の金属多孔体に活物質を塗着する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属多孔体と、少なくともその片面に形成した活物質または、水素吸蔵合金粉末の塗着層からなる塗着式電極であって、前記金属多孔体は、金属板または金属箔を片面より穿孔したもので、穿孔された孔周囲にバリを有し、そのバリを含めた見かけの厚さが元の金属板または金属箔の厚さの少なくとも 2 倍であることを特徴とする塗着式電極。

【請求項 2】 金属多孔体と、その両面に形成した活物質または水素吸蔵合金粉末の塗着層からなる塗着式電極であって、前記金属多孔体は、金属板または金属箔を両側より穿孔したもので、穿孔された孔周囲にバリを有し、そのバリを含めた見かけの厚さが元の金属板または金属箔の厚さの少なくとも 2 倍であることを特徴とする塗着式電極。

【請求項 3】 前記金属板または金属箔の隣接する孔が、互いに反対側にバリを有するものである請求項 2 記載の塗着式電極。

【請求項 4】 片側または両側から穿孔された多数の孔を有する金属板または金属箔であって、前記孔周囲にバリを有し、そのバリを含めた見かけの厚さが元の厚さの少なくとも 2 倍である金属板または金属箔の両面に、活物質または水素吸蔵合金粉末のペーストを塗着して前記見かけの厚さの 1～1.5 倍の厚さの塗着体を得る工程と、前記塗着体を乾燥した後厚さ方向に加圧する工程を有することを特徴とする塗着式電極の製造方法。

【請求項 5】 片側から穿孔された多数の孔を有する金属板または金属箔であって、前記孔の周囲にバリを有し、そのバリを含めた見かけの厚さが元の厚さの少なくとも 2 倍である金属板または金属箔の前記バリを有する面に、活物質または水素吸蔵合金粉末のペーストを塗着して前記見かけの厚さの 1～1.5 倍の厚さの塗着体を得る工程と、前記塗着体を乾燥後前記塗着面を内側にして折り曲げ、加圧により一体にする工程を有することを特徴とする塗着式電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、蓄電池、特にアルカリ蓄電池に使用される塗着式電極およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 アルカリ蓄電池用の代表的な正極にはニッケル電極がある。この電極は、大別して焼結式電極と非焼結式電極に分類される。前者は、ニッケル粉末を焼結して得られる微孔性の焼結基板に、硝酸ニッケル水溶液などを用いて浸漬法によりニッケル塩を添加し、乾燥後、苛性アルカリ水溶液中に浸漬することにより前記ニッケル塩を水酸化ニッケルに転化し、極板を得る。この方法は工程が複雑であり、活物質である水酸化ニッケルの充填密度が後に述べる非焼結式電極に比べて小さく

る欠点を有している。しかし、電極の高率放電特性、サイクル寿命などが優れている特徴があり、用途に応じて広く実用化されている。一方、非焼結式電極としては、古くはポケット式と称される電極製法があり、最近では発泡状ニッケル多孔体内へ活物質粉末である水酸化ニッケル粉末を直接充填する方法が実用化されてきた。このうち後者の方法によると、電極の製法が簡略化でき、高多孔度の発泡状ニッケル多孔体が可能であるため、高密度充填ができ、高容量の電池を構成できる特徴がある。しかし、発泡状ニッケル多孔体は、電気メッキにより作製されており、その材料コストが高くつく欠点がある。

【0003】したがって、電極支持体として発泡状ニッケル多孔体に代わり、安価なパンチングメタル、エキスパンドメタルなどを使用する非焼結式電極の開発が実施されるようになってきた。これらの電極支持体は、焼結式基板、発泡状ニッケル多孔体のように三次元的な構造を有していないため、電極として使用した場合、活物質の保持力が乏しく、電極作製中あるいは充放電を繰り返した場合などに活物質の脱落が生じやすい。さらに、電極の厚さの方向に対する電子伝導性が乏しく、電極特性の低下が大きいと、一部の電極以外には実用化されていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 前述したパンチングメタル、エキスパンドメタルなどを電極支持体として使用する電極製法は、活物質粉末を高分子結着剤の溶液と導電性粉末とでペースト状として、上記電極支持体に塗着、乾燥することにより、容易に電極を作製できる長所を有している。しかし、電極支持体である金属多孔体と活物質層との密着性が弱く、電池用電極として用いた場合、金属多孔体と活物質が剥離しやすい。この結果、電極支持体が集電体を兼ねている場合、電極の電気抵抗が大きくなり、放電電圧、放電容量の低下の原因となる。この問題を解決するために活物質層内に多量の結着剤を添加すれば、剥離現象は抑制されるが、活物質の反応性が低下し、放電特性に悪影響を与える。また、金属多孔体と活物質層の密着性を強固にするため、接着剤の役割をする熱可塑性樹脂の層を金属多孔体表面に形成させ、その上層部へ活物質を形成させた後で、加熱することにより、金属多孔体と活物質層の密着性を改善する方法もある。しかし、金属多孔体と活物質層の間に絶縁層が形成されることになり、電極の集電性が低下し、電極の反応性が阻害される。以上のように、電極支持体に比較的平面状の金属多孔体を使用した場合は前記課題の解決が困難であった。

【0005】従って本発明は、金属多孔体に活物質粉末を塗着する塗着式電極を改良して、活物質層と金属多孔体との密着性および電子伝導性を向上することを目的とする。本発明は、また、ニッケル電極、亜鉛電極、カドミウム電極のみでなく、水素吸蔵合金粉末を用いる水素

吸蔵合金電極にも適用できる改良された塗着式電極を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の塗着式電極は、金属多孔体と、少なくともその片面に形成した活物質または水素吸蔵合金粉末の塗着層からなり、前記金属多孔体は、金属板または金属箔を片側より穿孔したもので、穿孔された孔周囲にバリを有し、そのバリを含めた見かけの厚さが元の金属板または金属箔の厚さの少なくとも2倍であることを特徴とする。また、本発明の塗着式電極は、金属多孔体とその両面に形成した活物質または水素吸蔵合金粉末の塗着層からなり、前記金属多孔体は、金属板または金属箔を両側より穿孔したもので、穿孔された孔周囲にバリを有し、そのバリを含めた見かけの厚さが元の金属板または金属箔の厚さの少なくとも2倍である。

【0007】本発明の塗着式電極の製造方法は、前記の孔周囲にバリを有する金属多孔体に、活物質または水素吸蔵合金粉末のペーストを塗着して金属多孔体の見かけの厚さの1～1.5倍の厚さの塗着体を得る工程と、前記塗着体を乾燥した後厚さ方向に加圧する工程とを有する。また、本発明の塗着式電極の製造方法は、片面にのみバリを有する金属多孔体のバリを有する面に、活物質または水素吸蔵合金粉末のペーストを塗着して、金属多孔体の見かけの厚さの1～1.5倍の厚さの塗着体を得る工程と、この塗着体を乾燥後前記塗着面を内側にして折り曲げ、加圧により一体にする工程を有する。

【0008】

【作用】以上に示したように、穿孔時に孔周囲にバリを発生させ、平面状の金属板または金属箔を三次元的に加工した金属多孔体を塗着式電極の集電体を兼ねた電極支持体として使用することにより、パンチングメタルのような二次元状の電極支持体を使用した場合に比べ電極活物質層が電極支持体より剥離する現象が抑制されるとともに、三次元状の金属金属多孔体であることより、電極の厚さの方向に対する電子伝導性が向上し、従って電極活物質利用率の向上による高容量化を図り、さらに大電流放電時の電圧低下を抑制することができる。

【0009】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。図1は、金属板または金属箔の穿孔に用いる金型の構成例を示す縦断面図である。5は先端を切頭円錐形にした多数のポ

ンチ6を有する下型、7はポンチ6に対応する部分に凹部8を設けた上型である。

【0010】この上型7と下型5との間に金属板または金属箔1を配し、上型と下型とを相対的に近づく方向に加圧すると、金属板または金属箔1は、下型のポンチ先端により上型の凹部8内へ押しつけられることによって引き伸ばされながら開孔される。このような穿孔によって図2の(a)に示すような金属多孔体が得られる。同図において、2が孔であり、3は穿孔時に金属板または金属箔の上型7側に形成されたバリを示す。tは元の金属板または金属箔の厚さを示し、Tはバリを含めた見かけの厚さを示す。

【0011】図2の(b)は、図1に示す金型のうちポンチ6を1つおきに取り除いた下型を用いて金属板または金属箔に穿孔した後、前後および左右にその穿孔した孔のピッチの1/2ずつずらして、かつ金属板または金属箔を裏返しにして再度同じ金型を用いて穿孔した金属多孔体を示す。このように両側から穿孔することにより、バリ3は両面に形成される。バリを金属板または金属箔の両面に形成する場合は、隣接する孔は互いに反対側に穿孔されたものであり、従って互いに反対側にバリを有することが望ましい。

【0012】本発明で用いる金属板または金属箔は、厚さ25～100μmの範囲が適当であり、穿孔される孔の大きさは、円形の孔で径0.2～2mm、矩形またはそれに類似のもので一辺の長さが0.2～2mmのものが好ましい。また、前記金属板または金属箔としては、耐電解液性の金属または表面を耐電解液性の金属で被覆した金属板または箔が用いられる。

【0013】図3は、従来のパンチングメタルを示し、例えば厚さ50μmのニッケル板9に径2mmの孔10を中心間ピッチ(D)3.5mmで開孔したものである。この場合は、切頭円錐形の先端を有しないポンチを用い、ポンチと上型の凹部の縁部とで金属板を切断する形となり、こうして穿孔される孔の周囲には、バリが形成されてもほんのわずかである。

【0014】【実施例1】厚さ50μmのニッケル板に、表1に示す仕様で、穿孔して金属多孔体を作製する。なお、孔の配列は格子状とし、孔間のピッチは3.5mmとする。

【0015】

【表1】

金属多孔体種類	穿孔方向	見掛けの厚さ(μm)	穿孔部の形状	備考
a	片側	75	一辺が2mmの略矩形	
b		100		
c		150	径2mmの円形	
d				
e	両側	80	一辺が2mmの略矩形	隣接する孔のバリは互いに反対側に設ける
f		100		
g		200	径2mmの円形	無秩序
h				
i				
j	図3に示すパンチングメタル			

【0016】これらの金属多孔体を用いてペースト式ニッケル電極を作製し、単2型の円筒密閉型ニッケル-カドミウム蓄電池を構成してニッケル電極を評価した結果について述べる。まず、水酸化ニッケル粉末100gに対して、黒鉛粉末10g、ニッケル粉末5g、コバルト粉末10g、カルボキシメチルセルロースの3wt%水溶液55g、およびスチレン-ブタジエンラバーの48wt%水分散液5gを練合し、ペースト状にする。このペーストを収容した槽を表1に示す各金属多孔体を通して金属多孔体の両面にペーストを塗着した後、ステンレス鋼製のスリットを通してペースト塗着体を一定厚さに調整後、乾燥・加圧プレスを行い、厚みが0.63~0.65mmの塗着式ニッケル正極を作製する。次に、これらのニッケル電極を38mm×220mmの

大きさに裁断する。こうして得られる電極中に含まれる水酸化ニッケル量より算出される電気化学的理論容量は2610~2692mAhの範囲になる。

【0017】これらのニッケル正極と公知のカドミウム負極およびポリアミド樹脂の不織布からなるセパレータとを組み合わせ、公称容量2.4Ahの単2型の円筒密閉型電池を構成する。なお、電解液には、水酸化リチウムを30g/l溶解させた水酸化カリウムの31wt%水溶液を1セル当たり6ml使用する。こうして表1に示す金属多孔体a~jより得られたニッケル正極を用いた電池A~Jを作製する。以上のような条件で構成した電池を0.1Cで15時間充電し、1時間の休止後0.2Cで電池電圧が1.0Vに達するまで放電し、この条件で3サイクル繰り返す。次いで、充電条件を同様にし

て、4サイクル目の放電を0.5C、5サイクル目の放電を1Cにして、放電特性の比較を行う。また、6サイクル目以降は充電を0.3Cで4時間、放電を0.5Cで電池電圧が1Vまで行うサイクル寿命試験を行い、ニ*

*ニッケル正極の構成条件とサイクル寿命特性を比較する。これらの結果を表2に示す。

【0018】

【表2】

電池種類	正極の理論容量 (mAh)	3サイクル目の利用率 (%)	3サイクル目と4サイクル目の容量比率 (%)	3サイクル目と5サイクル目の容量比率 (%)	100サイクル目の放電容量 (mAh)	100サイクル目の放電容量 (mAh)
A	2631	91.1	76.2	61.2	1843	1177
B	2648	93.8	92.1	80.3	2319	1995
C	2684	95.8	95.4	89.8	2543	2388
D	2612	96.1	96.1	90.1	2487	2399
E	2669	91.8	79.3	68.0	1952	1370
F	2683	96.8	93.7	90.1	2394	2081
G	2692	99.9	99.1	93.2	2610	2493
H	2610	99.4	99.3	92.9	2575	2471
I	2650	98.8	99.4	93.0	2594	2491
J	2637	87.8	74.3	58.4	1013	242

【0019】ニッケル電極に使用した水酸化ニッケルの利用率においては、各電池で顕著な差は認められなかったが、パンチングメタルを電極支持体に使用した電池Jが最も低く、本発明の実施例である電池B～電池D、電池F～電池Iは良好な特性を示していることがわかる。また、高率放電特性、特に1Cの放電による放電容量は大きな差が認められた。この結果により、本発明のように金属板を孔周囲にバリを有する三次元構造の金属多孔体に加工し、かつバリを含めた見かけの厚さを元の金属板の2倍以上にした場合は、厚さの方向に対する電子伝導性が確保され、大電流放電における容量低下が少なくなったものと考えられる。

【0020】一方、加工前の金属板の厚さに対して、加工後の見かけの厚さが2倍未満の金属多孔体を使用した電池A、電池Eは、高率放電特性が低下し、見かけの厚さが2倍未満では特性の改善が少なくなることがわかった。さらに、サイクル寿命試験の結果についても、本発

明のものは優れていることがわかった。比較例、とくに、電池Jは放電容量の低下が大きかった。試験後同電池を分解してみると、金属多孔体から電極活物質層が剥離している現象が認められ、これが放電容量の低下の主要原因であることがわかった。

【0021】以上の結果により、塗着式ニッケル電極を構成する電極支持体として、金属板を開孔し、故意にバリを形成させた三次元金属多孔体を使用することにより、電極の電子伝導性を向上するとともに活物質層の剥離現象を抑制し、放電特性とサイクル寿命特性の優れた電池を構成することができる。穿孔方向は、金属板の片側からでも効果は認められたが、両側から穿孔した方が電極の骨格となる部分が中央に配置されるため、電池特性に対して有利になる。また、開口された孔の大きさに関して、小さくした場合は元の金属板の厚さに比べ、見かけの厚さが大きくなり、本発明の効果が小さくなる。逆に大きくした場合は、隣接する孔間の距離が長

くなり、電子伝導性の向上に寄与する度合いが小さくなり、さらには電極活物質の保持力の低下を起こすことになり、円形の場合は直径を0.2～2mm、矩形またはこれに類似の形状の場合は一辺の長さを0.2～2mmの範囲にすると本発明の効果が大きいことがわかった。

【0022】以上のように、本発明は塗着式ニッケル電極を構成する場合の電極支持体として平面状のパンチングメタルに比べ、電池特性を向上させることが可能になり、しかも一般的に三次元構造を有する発泡状ニッケル多孔体、繊維状ニッケルをフェルト状に加工したものなどに比べて安価に作製することができ、電極コストの低廉化が可能になる。さらに、実施例においては塗着式ニッケル電極について記載したが、その他の塗着式電極が可能で、例えば亜鉛電極、カドミウム電極、あるいは水素吸蔵合金粉末を用いる水素吸蔵電極などにも応用できることは明らかである。

【0023】【実施例2】実施例1と同様の方法により、金属板を両側より穿孔させ、故意にバリを形成した金属多孔体を作製し、この金属多孔体に実施例1と同様のペーストを塗着し、乾燥後加圧して塗着式ニッケル正極を得た。ただし、ペースト塗着後の厚み調整を行うスリットの幅を金属多孔体の見かけの厚さの1.0倍、1.25倍、1.5倍、1.75倍および2.0倍にした。こうして得た電極を用いて、実施例1と同様の単2型の円筒密閉型電池を作り、同様に電池特性を比較した。その結果、本発明の効果が顕著に認められるスリット幅の範囲は、金属多孔体の見かけの厚さに対して、1～1.5倍であることがわかった。スリット幅を1.5倍より大きくした場合は、厚さ方向に対する電子伝導性を十分確保することが困難となり、電池特性の低下が大きくなる。したがって、加圧プレス後の電極厚み、塗着・乾燥後の厚み、およびスリット幅との関係を導き、金属多孔体の見かけの厚みを決定すればよい。

【0024】【実施例3】実施例1と同様の方法により、厚みが50μmのニッケル板の片側より穿孔させ、見かけの厚みが150μmになるように故意にバリを形成した金属多孔体を作製し、塗着式ニッケル正極を得た。この時、バリを発生させた面に選択的に電極活物質を形成させた。得られた電極の断面図を図4の(a)に示す。この電極を図4の(b)に示すように、電極活物質層を内側にして折り曲げて、加圧プレスを行い2枚の極板を重ね合わせたような電極を得た。この電極と公知のカドミウム電極を用いて、図5に示す100Ahの角型電池を構成した。セパレータ、電解液などは実施例1で用いたものと同じ材料を使用した。

【0025】なお、図5において、11はカドミウム負極、12はニッケル正極、13はセパレータ、14は電槽、15は負極端子、16は正極端子、17は安全弁、18は電槽の蓋である。

【0026】比較例として、ニッケル正極に焼結式ニッ

ケル電極、および発泡状ニッケル多孔体に電極活物質を充填したニッケル電極を用いて同様の電池を構成し、電池特性を比較した。この結果、3種類の電池は同様な電池特性を示し、優位差は認められなかった。このことにより、本発明は電極を構成する材料、とくに電極支持体である金属多孔体を安価に作製できる特徴を有しており、同等レベルの電池が安価に製造できる点で有利である。

【0027】

10 【発明の効果】以上のように本発明によれば、電極支持体として、金属板を穿孔し、孔周囲にバリを形成させ、元の板厚の少なくとも2倍の見かけの厚みを有する金属多孔体を使用することにより、電極の剥離現象を抑制し、厚さ方向に対する電子伝導性を向上することができる。これにより、高率放電特性およびサイクル寿命特性の向上が可能になる。また、片側より穿孔した金属多孔体のバリが発生した面に電極活物質または水素吸蔵合金粉末を選択的に塗着し、塗着した面を内側にして折り曲げて電極を構成することにより、従来の焼結式電極や発泡メタル式電極と同等の電池特性が得られることにより、電極コストの低廉化を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に用いた金属多孔体を得るための金型の例を示す縦断面図である。

【図2】本発明の実施例における金属多孔体の構成例を示す縦断面図である。

【図3】従来のパンチングメタルの平面図である。

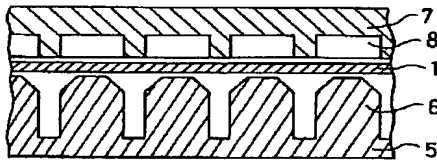
【図4】本発明の実施例における電極の縦断面図である。

30 【図5】本発明の実施例に用いた電池の縦断面略図である。

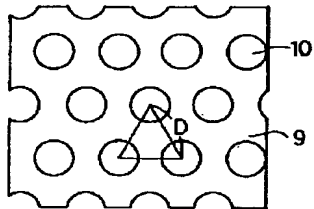
【符号の説明】

- 1 金属板または金属箔
- 2 孔
- 3 バリ
- 4 活物質層
- 5 下型
- 6 ポンチ
- 7 上型
- 40 8 凹部
- 9 ニッケル板
- 10 孔
- 11 カドミウム負極
- 12 ニッケル正極
- 13 セパレータ
- 14 電槽
- 15 負極端子
- 16 正極端子
- 17 安全弁
- 50 18 電槽の蓋

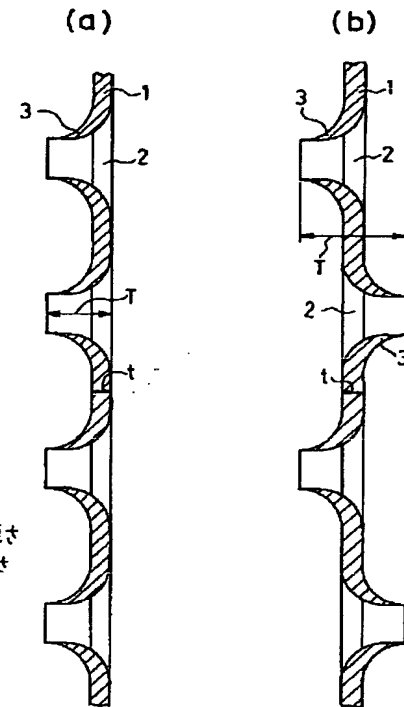
【図1】



【図3】

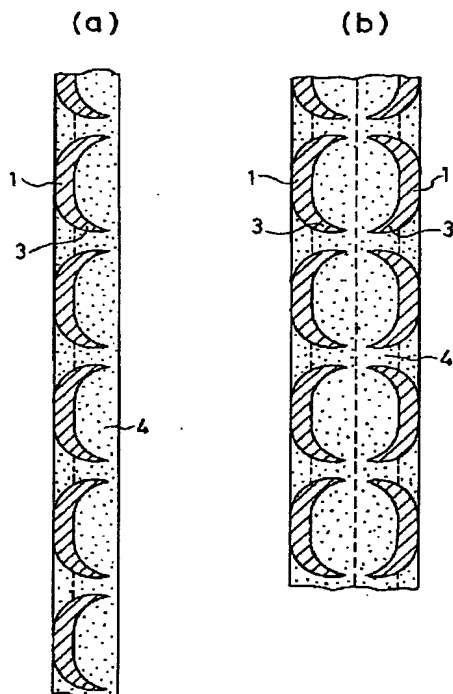


【図2】

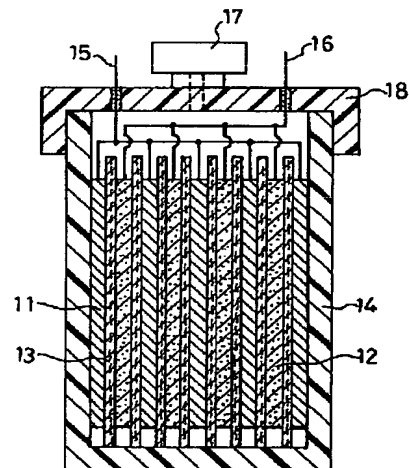


1: 金属板
2: 孔
3: バリ
t: 金属板の厚さ
T: 見かけの厚さ

【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72) 発明者 辻 政人
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内